



有机同秩物概念及单取代烷烃同秩物生成焓和电离能变化规律

袁华, 曹晨忠*, 武亚新

理论化学与分子模拟教育部重点实验室; 分子构效关系湖南省普通高校重点实验室; 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201

*通讯作者, E-mail: czcao@hnust.edu.cn

收稿日期: 2012-02-08; 接受日期: 2012-04-19; 网络版发表日期: 2012-07-17

doi: 10.1360/032012-71

摘要 提出了“有机同秩列”、“有机同秩物”、“有机同秩异构体”等概念体系, 并以单取代烷烃同秩物 $X_i-(CH_2)_j-H$ ($X_i = F, Cl, Br, I, NO_2, CN, NC, OH, NH_2, SH, COOH, CHO$) 为例, 对其气相标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$)、电离能 (IP) 的结构-性能关系进行了研究, 分别对 $j = 2 \sim 8$ 的七组同秩物的生成焓及 $j = 2 \sim 4$ 的三组同秩物的电离能建立了数学模型: $\Delta_f H_{m(j)}^\ominus = a + b \Delta_f H_{m(1)}^\ominus + cPEI(R)$ 和 $IP_{(j)} = a + bIP_{(1)} + bPEI(R)$, 得到了有意义的结果. 研究表明, 从有机同秩物的角度可以建立一种新的分子结构-性能相关方法, 它与有机同系物方法相互独立又互为补充. 本文提出的概念体系不仅增加了新的有机化学理论和概念, 还为有机物结构-性能变化规律的研究开辟了新视角.

关键词

有机同秩物
有机同秩列
单取代烷烃
生成焓
电离能
结构-性能相关

1 引言

分子结构与性能关系是有机化学最基本的理论问题, 探明有机化合物性能变化规律是有机化学工作者长期追求的目标. 在有机化合物结构-性能相关前沿进行探索的过程中, 我国学者做出了自己独特的贡献. 郭庆祥等^[1]对各种不同的 π 亲核试剂与模型亲电试剂反应的速率进行了研究, 为预测新型有机物亲核性能提供了理论指导. 蒋锡夔等^[2]提出了取代基自旋离域效应 $\sigma_{ij}^\bullet$, 并得到广泛应用. 程津培和朱晓晴等课题组^[3-5]在负氢离子化学中进行了开拓性的工作. 在结构性能计算方面, 刘磊和郭庆祥等^[6]对 DMSO 溶剂中的 pK_a 建立了精确的理论计算方法. 余志祥课题组^[7]对有机膦催化下的某类 [3+2] 环化反应进行了理论计算, 并且计算结果得到实验证实.

20 世纪 80 年代以来, 有机分子结构-性能相关研究已取得了丰硕的成果, 同时也面临严峻的挑战, 似乎短时期内很难有新的突破. Fox^[8]曾指出, 如果把物理有机化学限定在传统的线性自由能关系和有机反应机理的研究上, 那就没什么新东西可研究了^[9]. 实际上, 物理有机面对的不仅是有机小分子和均相溶液, 目前已扩展到了生物大分子、材料大分子和分子聚集体的反应, 以及分子间弱相互作用的研究, 许多新问题有待解决, 并不断呈现研究热点. 在生命过程中的化学问题, 涉及到酶催化机理^[10]、酶模拟^[11]、光合作用模拟^[12], 这些问题的解决除了有机合成和分子生物学知识外, 还必须依赖物理有机化学的理论和方法. 新分子和新材料的分子设计、合成和构效关系的研究, 没有物理有机化学和有机合成化学的结合也是不可能完成的. 八硝基立方烷的合成就是一

个典范^[13]. 此外, 分子聚集体化学中的结构-活性关系和反应规律, 纳米材料及药物分子设计中的分子模拟, 自由基化学的深入探索和有机光化学的高效率及高选择性等都面临诸多挑战. 这些研究领域的推进都离不开有机化学新概念和新思想的建立. 正如杜灿屏等^[9]指出: “物理有机化学最主要的产品是理论、思想和对化学现象的阐明. 这些理论和思想也可能导致新方法和实际应用, 但新思想和新概念是其核心”.

有机化学中新概念的提出不仅能推动有机化学的发展, 而且可丰富有机化学理论, 帮助我们进一步理解和解释有机化合物的性能. 例如, 分子构造、构型和构象的提出, 加深了人们对分子结构的理解; 有机同系物概念的提出, 则拓展了有机化合物性能变化规律的研究. 有机物性能变化规律的研究最早可以追溯到 1938 年 Senior^[14]提出同系物的概念, 此后人们就可以分类别地、系统地研究同一系列化合物的性能变化, 从而将有机物分子结构与性能定量关联起来. 有机同系物概念的提出至今已 70 余年, 对其性能变化规律的研究经久不衰, 成果丰硕. 其中最有效的是我国学者蒋明谦先生^[15], 他发现了有机化合物的同系线性规律, 用于有机同系物结构型性质的定量估算, 得到良好结果. 之后徐光宪先生^[16]从理论上提出了同系能级线性规律. 1998 年, 曹晨忠课题组^[17]提出同系物等差递变规律和等比递变规律, 认为加和型性能遵循等差递变规律, 结构型和凝聚型性能都遵循等比递变规律, 扩大了有机同系物性能递变规律的研究范围. 由于有机同系物在分子结构上有紧密联系, 因此以同系物进行结构-性能相关研究非常普遍, 同时性能研究的范围也日益扩大, 方法也有所发展. 至今, 该领域的研究仍十分活跃. 例如, Chickos 等^[18]尝试对有机同系物的熔化温度进行估算, Cholakov 等^[19]利用靶标定量结构-性能相关来估算同系物的临界性质, Zhou 等^[20]报道了固载在晶体上的有机同系物单分子膜的紫外(UV)光氧化. 这些创造性的工作展示了有机同系物性能变化规律研究的最新进展.

简单同系物可表示为 $X-(CH_2)_n-H$ (广义的可表示为 $X-A_n-Y$, 其中 X 和 Y 分别为取代基, A 为重复结构单元, n 为重复结构单元的数目, 简称重复单元数), 其中取代基 X 不变, 重复单元数 n 变化. 同一系列中

的同系物分子结构相似, 其物理化学性质通常可表达为 n 的函数. 然而, 有机化学中取代基有多种多样, 假如重复单元数确定(比如等于 j), 那么由不同取代基 $X_i (i = 1, 2, \dots, m)$ 构成的一组化合物 $X_i-(CH_2)_j-H$, 即 $X_1-(CH_2)_j-H, X_2-(CH_2)_j-H, \dots, X_m-(CH_2)_j-H$ 等, 它们用什么化学术语来表示, 它们的性能变化遵循什么规律? 这一重要的有机理论问题至今尚未被注意. 对该问题的研究不仅能增加新的有机化学理论和概念, 而且可为有机物性能变化规律的研究开辟新视角. 本文试图针对上述理论问题建立“有机同秩物”、“有机同秩列”、“有机同秩异构体”等概念体系, 从另一视角来探讨有机物结构-性能关系.

2 研究方法

2.1 有机同秩物概念的提出

从拓扑化学的角度考察直链有机分子 $X_i-(CH_2)_n-H$, 可见取代基 X_i 以纵向沿 $X_1, X_2, \dots, X_m$ 变化, 重复单元 $(CH_2)_n$ 以横向沿 $(CH_2)_1, (CH_2)_2, \dots, (CH_2)_n$ 变化, 将取代基 X_i 看成准原子, 这些化合物的分子图(隐氢图)示于图 1:

将图 1 的分子图分别用距离矩阵 D 和邻接矩阵 A 表示, 同时将矩阵中表示取代基和碳原子顶点的主对角元分别以 X 和 C 着色, 则距离矩阵 D 可表示为图 2. 邻接矩阵 A 可表示为图 3.

从分子图(图 1)、距离矩阵 D (图 2)和邻接矩阵 A (图 3)可以看出, 在横向的同系列中(X_i 固定), 重复结构单元数为 $j (1 \leq j \leq n)$ 的同系物均是同系物 $X_i-(CH_2)_n-H$ 的 $j+1$ 阶子图, 即重复单元数为 j 的同系物, 其 D 、 A 矩阵分别是重复结构单元数为 n 的同系物 $X_i-(CH_2)_n-H$ 相应 D 、 A 矩阵的 $j+1$ 阶子式, 这就是同系物分子的拓扑结构特征. 然而, 当我们从纵向观察图 1、2 和 3, 就会发现, 在重复单元数相同而取代

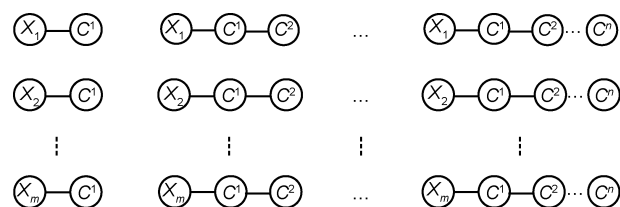


图 1 $X_i-(CH_2)_n-H$ 的分子图(隐氢图)

$$\begin{array}{ccccccc}
X_i \downarrow & n \rightarrow & 1 & 2 & \cdots & n \\
\\
X_1 & \begin{bmatrix} X_1 & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_1 & 1 & 2 \\ 1 & C & 1 \\ 2 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_1 & 1 & 2 & \cdots & n-1 & n \\ 1 & C & 1 & \cdots & n-2 & n-1 \\ 2 & 1 & C & \cdots & n-3 & n-2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ n-1 & n-2 & n-3 & \cdots & C & 1 \\ n & n-1 & n-2 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix} \\
\\
X_2 & \begin{bmatrix} X_2 & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_2 & 1 & 2 \\ 1 & C & 1 \\ 2 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_2 & 1 & 2 & \cdots & n-1 & n \\ 1 & C & 1 & \cdots & n-2 & n-1 \\ 2 & 1 & C & \cdots & n-3 & n-2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ n-1 & n-2 & n-3 & \cdots & C & 1 \\ n & n-1 & n-2 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix} \\
\\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\\
X_m & \begin{bmatrix} X_m & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_m & 1 & 2 \\ 1 & C & 1 \\ 2 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_m & 1 & 2 & \cdots & n-1 & n \\ 1 & C & 1 & \cdots & n-2 & n-1 \\ 2 & 1 & C & \cdots & n-3 & n-2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ n-1 & n-2 & n-3 & \cdots & C & 1 \\ n & n-1 & n-2 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix}
\end{array}$$

图2 $X_i-(CH_2)_n-H$ 分子图的距离矩阵 D

$$\begin{array}{ccccccc}
X_i \downarrow & n \rightarrow & 1 & 2 & \cdots & n \\
\\
X_1 & \begin{bmatrix} X_1 & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_1 & 1 & 0 \\ 1 & C & 1 \\ 0 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & C & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & C & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & C & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix} \\
\\
X_2 & \begin{bmatrix} X_2 & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_2 & 1 & 0 \\ 1 & C & 1 \\ 0 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & C & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & C & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & C & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix} \\
\\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\\
X_m & \begin{bmatrix} X_m & 1 \\ 1 & C \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} X_m & 1 & 0 \\ 1 & C & 1 \\ 0 & 1 & C \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} X_m & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & C & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & C & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & C & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & C \end{bmatrix}
\end{array}$$

图3 $X_i-(CH_2)_n-H$ 分子图的邻接矩阵 A

基不同(X_i 依 $X_1, X_2, \dots, X_m$ 变化)的情况下, 这一组有机物的分子图只有顶点 X_i 的特性不同, 其他顶点特性均相同. 从矩阵的结构看, 它们的 D 矩阵都有相同的秩, 并且除主元 X_i 不同外, 其他元素均相同; 同样, 它们的 A 矩阵也都具有相同的秩, 除主元 X_i 不同外, 其余元素均相同, 因而它们与同系物分子的拓扑结构特征完全不同.

由此, 我们把“仅端基取代基不同而重复结构单元及其数目相同的一系列有机化合物称为同秩物, 同秩物所处的系列称为同秩列”. 有机同系列和有机同秩列分别具有不同的结构特征, 可以用图 4 简单表示其相互关系.

图 4 表明有机同系物是以重复单元个数变化为特征, 而有机同秩物是以端基官能团变化为特征. 它们分别表达了有机化合物分子结构的不同变化特征, 应该导致有机物性能的不同变化规律.

如果说有机同系物性能变化研究是沿着图 4 的纬向(横向)以重复单元个数变化为特征认识结构性能关系, 则有机同秩物性能变化研究就是沿经向(纵向)以取代基变化为特征来认识结构性能关系, 两者的视角完全不同. 可以预期, 探明有机同秩物性能变化规律(结合有机同系物性能变化规律), 就相当于将目前对有机物结构性能关系的认识从一维空间推进到二维空间.

2.2 有机同秩物结构-性能关系分析

从分子结构分析, 有机化合物 $X_i-(CH_2)_n-H$ 的性能主要由 3 个方面决定: (i) 取代基 X_i 的类型(如 F、Cl、Br、I、OH、SH、NH₂ 等); (ii) 分子骨架重复单元数 n 的多少; (iii) 分子中原子或取代基的排列方式. 对同秩物性能变化规律的研究, 因分子骨架重复单元数 n 固定(如 $n = j$), 故无需考虑第(ii)个因素的影响, 但要考虑第(i)、(iii)两个因素. 因此, 本文提出将同秩物的性能 P 表示为结构参数 S 和 λ 的函数, 如式(1):

$$P=f(S, \lambda) \quad (1)$$

其中 S 为表征取代基 X_i 结构特征的变量, λ 为烷基 $-(CH_2)_j-H$ 中原子排列状况的特征变量.

在有机同秩物 $X_i-(CH_2)_j-H$ 中, 烷基部分 $-(CH_2)_j-H$ 的原子排列方式可以是直链的, 也可以是带有支链的. 那么基于有机化学中同分异构体的概念, 我们把那些“烷基的化学组成相同而原子排列方式不同的同秩物互称为有机同秩异构体”. 烷基中原子排列状况的变化必然会引起取代基与烷基之间相互作用的变化, 进而影响有机物的物化性质. 根据本课题组的研究^[21~24]可知, 用烷基极化效应指数 $PEI(R)$ 表征取代基与烷基之间的静电相互作用比较成功. 因此, 本文用 $PEI(R)$ 来度量式(1)中的 λ .

本文以与取代基 X_i 相连的碳原子为起点, 计算烷基 R 的 $PEI(R)$. 根据文献[24], $PEI(R)$ 可表示为式(2):

$X_i \downarrow$	$n \rightarrow 1$	2	3	...	n	
X_1	X_1-CH_2-H	$X_1-(CH_2)_2-H$	$X_1-(CH_2)_3-H$	...	$X_1-(CH_2)_n-H$	同 系 列
X_2	X_2-CH_2-H	$X_2-(CH_2)_2-H$	$X_2-(CH_2)_3-H$	...	$X_2-(CH_2)_n-H$	
X_3	X_3-CH_2-H	$X_3-(CH_2)_2-H$	$X_3-(CH_2)_3-H$	...	$X_3-(CH_2)_n-H$	
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
X_m	X_m-CH_2-H	$X_m-(CH_2)_2-H$	$X_m-(CH_2)_3-H$	...	$X_m-(CH_2)_n-H$	
						同秩列

图 4 有机同秩列与同系列的关系

$$PEI(R) = \sum_k (\alpha_k \times \Delta PEI_k) \quad (2)$$

式(2)中, α_k 为烷基中第 k 个原子的极化度^[25], ΔPEI_k 为第 k 个原子的极化效应指数增量^[24]. 常见原子的 α_k 见表 1, ΔPEI_k 见表 2.

下面以乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)为例说明 $PEI(R)$ 的计算.

$$\begin{aligned} PEI(-\text{CH}_2\text{CH}_3) &= \sum (\alpha_k \times \Delta PEI_k) \\ &= 1.76 \times 1 + 0.6668 \times 0.1405 \times 2 + 1.76 \\ &\quad \times 0.1405 + 0.6668 \times 0.0481 \times 3 \\ &= 2.2909 \end{aligned}$$

此外, 取代基 X_i 的结构对 $X_i-(\text{CH}_2)_j\text{-H}$ 的性质有重要影响, 不同类别化合物的性质差异主要由取代基 X_i 的结构差异所致. 比如 CH_3OH 、 CH_3CN 、 CH_3Br 、 CH_3NH_2 的气相标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为: -201 , 74 , -35.4 和 -22.5 kJ/mol ^[26]. 根据式(1), $P = f(S, \lambda) = a + bS + c\lambda = a + bS + cPEI(R)$. 由于这组化合物($X_i-\text{CH}_3$)烷基结构相同, 它们的 $PEI(R)$ 都相等, $cPEI(R)$ 为常数, 则 $P = d + bS$, 即 $X_i-\text{CH}_3$ 的性质 P 主

要由取代基 X_i 的结构特征参数 S 所体现. 换句话说, 单取代甲烷的性质蕴含了取代基 X_i 的特性, 因此可用 $X_i-\text{CH}_3$ 的性质来标度 X_i 的特性并用于关联 $X_i-(\text{CH}_2)_j\text{-H}$ 的性质. 例如, 烷基中含 CH_2 结构单元数为 j 的单取代直链烷烃同秩物的气相标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{m(j)}^\ominus$ 与 $X_i-\text{CH}_3$ 的生成焓 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$ 之间应存在线性关系. 研究表明, 上述假定具有合理性(见表 3).

由表 3 可见, $j = 2 \sim 8$ 的单取代直链烷烃同秩物的生成焓与 $X_i-\text{CH}_3$ 的生成焓的线性相关性均非常高 ($R > 0.9990$), 说明单取代甲烷 $X_i-\text{CH}_3$ 的生成焓 ($\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$) 能够表征取代基 X_i 对生成焓的特征贡献. 因而, 本文在研究 $X_i-(\text{CH}_2)_j\text{-H}$ 同秩列的性质 $P_{(j)}$ 时, 用 $X_i-\text{CH}_3$ 相应的性质值 $P_{(1)}$ 表示式(1)中的变量 S , 则式(1)可变换成式(3).

$$P_j = f(P_{(1)}, PEI(R)) \quad (3)$$

若用结构参数 $P_{(1)}$ 和 $PEI(R)$ 对性质 $P_{(j)}$ 建立线性回归模型, 则式(3)可表示为:

$$P_j = a + bP_{(1)} + cPEI(R) \quad (4)$$

表 1 一些常见原子的 $\alpha_k (10^{-24} \text{cm}^3)$ 值

Atom	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
α_k	0.6668	1.76	1.10	0.802	0.557	2.18	3.05	5.34

表 2 烷基中处于不同位置原子的 ΔPEI_k 值

N_k^*	ΔPEI_k	N_k^*	ΔPEI_k	N_k^*	ΔPEI_k	N_k^*	ΔPEI_k	N_k^*	ΔPEI_k
1	1.0000	5	0.0138	9	0.0037	13	0.0016	17	0.0009
2	0.1405	6	0.0091	10	0.0022	14	0.0014	18	0.0008
3	0.0481	7	0.0064	11	0.0024	15	0.0012	19	0.0007
4	0.0235	8	0.0047	12	0.0020	16	0.0011	20	0.0007

* N_k 为烷基中第 k 个原子到取代基 X_i 的拓扑距离

表 3 单取代直链烷烃同秩物的气相标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$, kJ/mol) 与 $X_i-\text{CH}_3$ 的 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$ 之间的线性关系

$X_i-(\text{CH}_2)_j\text{-H}$	$\Delta_f H_{m(j)}^\ominus = a + b \Delta_f H_{m(1)}^\ominus$		R^2	s	F	n
	a	b				
$j=2$	-24.8020	1.0062	0.9993	4.44	12622.45	11
$j=3$	-46.5482	1.0033	0.9988	5.21	7526.82	11
$j=4$	-68.7418	0.9885	0.9989	5.06	6548.55	9
$j=5$	-92.9828	0.9753	0.9994	4.28	6293.52	6
$j=6$	-107.5840	0.9948	0.9988	6.97	3256.15	6
$j=7$	-128.6260	0.9942	0.9992	5.56	5114.61	6
$j=8$	-157.5630	0.9738	0.9998	2.88	10785.24	4

3 结果与讨论

基于上述研究思路, 本文以单取代烷烃的气相标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)和电离能(IP)为例探讨有机同秩物的性能变化规律. 从文献[26~30]查阅了烷基部分 $-(CH_2)_j-H$ 含碳数 $j = 1\sim 10$ 、取代基 $X_i = F, Cl, Br, I, NO_2, CN, NC, OH, NH_2, SH, COOH, CHO$ 等单取代烷烃的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 IP . 将 j 相同而 X_i 不同的一组化合物构成一个同秩列, 分别对每个同秩列的性能变化规律进行研究.

3.1 单取代烷烃同秩物生成焓的变化规律

由于 $j = 9, 10$ 时, 相应同秩列中都只查到了两个化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 实验值, 不宜进行回归分析, 因而本文只对 $j = 2\sim 8$ 的单取代烷烃同秩列的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 进行研究, 探索有机同秩物的生成焓与分子结构之间的定量关系. 当 $j = 2$ 时, 烷基部分原子的排列方式只有一种, 不存在同秩异构体, 式(4)中的 $PEI(R)$ 为常数, 其作用可归入截距中而无需另外考虑, 因而只用 $P_{(1)}$ 即 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$ 对生成焓 $\Delta_f H_{m(2)}^\ominus$ 回归即可. 当 $j = 3\sim 8$ 时, 存在同秩异构体, 即烷基部分的原子排列可能出现不同, 其极化效应 $PEI(R)$ 也因结构不同而变, 因此采用式(4)进行相关分析, 必须同时考虑 $P_{(1)}$ (即 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$)和 $PEI(R)$ 对 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的影响. 各同秩列的相关结果均列于表 4. 为检验模型的性能, 对各模型进行留一法交叉验证, 得到的交叉验证相关系数(R_{cv}^2)和标准偏差(s_{cv})也列于表 4. 由 R_{cv}^2 和 s_{cv} 可见, 交叉验证的相关系数仍然很高($R_{cv}^2 > 0.9900$), 标准偏差 s_{cv} 稍高于回归模型的标准偏差 s , 但仍然接近于实验误差, 表明模型具有良好的稳定性和预测能力. 化合物的结构参数

$\Delta_f H_{m(1)}^\ominus, PEI(R)$ 及由表 4 中各模型计算的生成焓列于表 5, 计算值与实验值之间的绝对平均偏差为 6.1 kJ/mol.

图 5 是由表 5 中气相标准摩尔生成焓的计算值($\Delta_f H_{m \text{ calc}}^\ominus$)对实验值($\Delta_f H_{m \text{ exp}}^\ominus$)所作的图. 从图 5 可知, 由表 4 中各模型所计算的生成焓与实验值非常接近, 表明本文从同秩物的角度建立的结构-性能相关模型是合理的.

我们知道, 按同系物的研究方法, 同一系列化合物的性能实验值少于 3 个时, 就无法找出结构-性能相关的定量方程, 这时要对该同系列中其他化合物进行性能预测非常困难. 例如异氰基取代烷 RNC, 从文献[26]只查到了 CH_3NC 和 CH_3CH_2NC 两个化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$, 无法基于这两个化合物对该系列的同系物 RNC 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 建立定量估算模型, 也就无法实现对该系列其他化合物 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的预测. 但是按同秩物的研究思路, 只要知道 CH_3NC 的 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$, 即可利用表 4 中的模型预测其他 RNC 化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$. 比如, 对

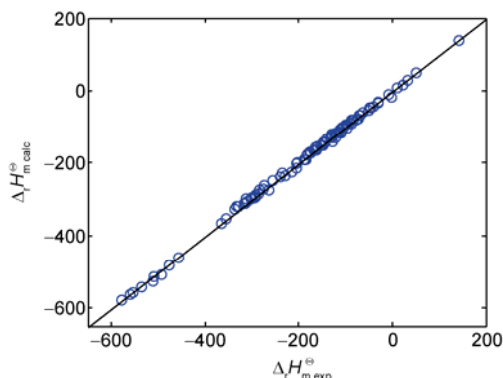


图 5 气相标准摩尔生成焓的计算值对实验值作图

表 4 单取代烷烃同秩物 $X_i-(CH_2)_j-H$ 的气相标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)的定量估算模型

j	$\Delta_f H_{m(j)}^\ominus = a + b \Delta_f H_{m(1)}^\ominus + c PEI(R)$			R^2	s	F	R_{cv}^2	s_{cv}	n
	a	b	c						
2	-24.8020	1.0062	0	0.9993	4.44	12622.45	0.9988	6.04	11
3	151.6131	1.0096	-82.6132	0.9977	6.13	3974.48	0.9968	7.37	21
4	124.1329	1.0204	-78.2520	0.9967	7.28	3760.94	0.9952	8.82	28
5	65.3105	1.0081	-63.1115	0.9962	7.00	2229.58	0.9918	10.60	20
6	0	1.0038	-43.3097	0.9993	7.54	6087.65	0.9957	11.07	10
7	-96.6994	0.9911	-12.8496	0.9994	5.14	4462.46	0.9987	7.99	8
8	87.2566	0.9738	-96.8151	0.9998	2.88	5422.82	0.9986	8.97	5

表5 单取代烷烃同秩物的气相标准摩尔生成焓和结构参数

j	序号	化合物	取代基	$\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$	$PEI(R)$	$\Delta_f H_{m \text{ exp.}}^\ominus$ *	$\Delta_f H_{m \text{ calc.}}^\ominus$
$j = 1$	1	CH ₃ Br	Br	-35.4	2.0411	-35.4	-
	2	CH ₃ Cl	Cl	-81.9	2.0411	-81.9	-
	3	CH ₃ F	F	-236.2	2.0411	-236.2 ^{a)}	-
	4	CH ₃ I	I	14.4	2.0411	14.4	-
	5	CH ₃ NO ₂	NO ₂	-74.3	2.0411	-74.3 ^{b)}	-
	6	CH ₃ CN	CN	74	2.0411	74	-
	7	CH ₃ NH ₂	NH ₂	-22.5	2.0411	-22.5	-
	8	CH ₃ COOH	COOH	-432.2	2.0411	-432.2	-
	9	CH ₃ CHO	CHO	-166.2	2.0411	-166.2	-
	10	CH ₃ OH	OH	-201	2.0411	-201	-
	11	CH ₃ SH	SH	-22.9	2.0411	-22.9	-
	12	CH ₃ NC	NC	163.5	2.0411	163.5	-
$j = 2$	13	CH ₃ CH ₂ Br	Br	-35.4	2.2909	-61.9	-60.4
	14	CH ₃ CH ₂ Cl	Cl	-81.9	2.2909	-112.1	-107.2
	15	CH ₃ CH ₂ I	I	14.4	2.2909	-8.1	-10.3
	16	CH ₃ CH ₂ NO ₂	NO ₂	-74.3	2.2909	-103.8	-99.6
	17	CH ₃ CH ₂ CN	CN	74	2.2909	51.7	49.7
	18	CH ₃ CH ₂ NH ₂	NH ₂	-22.5	2.2909	-47.5	-47.4
	19	CH ₃ CH ₂ COOH	COOH	-432.2	2.2909	-455.7	-459.7
	20	CH ₃ CH ₂ CHO	CHO	-166.2	2.2909	-185.6	-192.0
	21	CH ₃ CH ₂ OH	OH	-201	2.2909	-234.8	-227.1
	22	CH ₃ CH ₂ SH	SH	-22.9	2.2909	-46.1	-47.8
	23	CH ₃ CH ₂ NC	NC	163.5	2.2909	141.7	139.7
$j = 3$	24	CH ₃ (CH ₂) ₂ Br	Br	-35.4	2.3905	-87	-81.6
	25	CH ₃ CHBrCH ₃	Br	-35.4	2.5407	-99.4	-94.0
	26	CH ₃ (CH ₂) ₂ Cl	Cl	-81.9	2.3905	-131.9	-128.6
	27	CH ₃ CHClCH ₃	Cl	-81.9	2.5407	-144.9	-141.0
	28	CH ₃ (CH ₂) ₂ F	F	-236.2	2.3905	-285.9	-284.3
	29	CH ₃ CHFCH ₃	F	-236.2	2.5407	-293.5	-296.7
	30	CH ₃ (CH ₂) ₂ I	I	14.4	2.3905	-30	-31.3
	31	CH ₃ CHICH ₃	I	14.4	2.5407	-40.3	-43.7
	32	CH ₃ (CH ₂) ₂ NO ₂	NO ₂	-74.3	2.3905	-124.3	-120.9
	33	CH ₃ CH(NO ₂)CH ₃	NO ₂	-74.3	2.5407	-138.9	-133.3
	34	CH ₃ (CH ₂) ₂ CN	CN	74	2.3905	33.6	28.8
	35	CH ₃ CH(CN)CH ₃	CN	74	2.5407	23.4	16.4
	36	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	NH ₂	-22.5	2.3905	-70.1	-68.6
	37	CH ₃ CH(NH ₂)CH ₃	NH ₂	-22.5	2.5407	-83.7	-81.0
	38	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	COOH	-432.2	2.3905	-475.9	-482.2
	39	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	CHO	-166.2	2.3905	-204.8	-213.7
	40	CH ₃ CH(CHO)CH ₃	CHO	-166.2	2.5407	-215.7	-226.1
	41	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	OH	-201	2.3905	-256 ^{c)}	-248.8
	42	CH ₃ CH(OH)CH ₃	OH	-201	2.5407	-272.8 ^{c)}	-261.2
	43	CH ₃ (CH ₂) ₂ SH	SH	-22.9	2.3905	-67.8	-69.0
	44	CH ₃ CH(SH)CH ₃	SH	-22.9	2.5407	-76.2	-81.4
$j = 4$	45	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	Br	-35.4	2.4438	-107.1	-103.2
	46	CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃	Br	-35.4	2.6403	-120.3	-118.6
	47	(CH ₃) ₃ CBr	Br	-35.4	2.7905	-132.4	-130.4
	48	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	Cl	-81.9	2.4438	-154.4	-150.7
	49	CH ₃ CH ₂ CHClCH ₃	Cl	-81.9	2.6403	-161.1	-166.0
	50	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Cl	Cl	-81.9	2.4901	-159.3	-154.3

续(表5)

j	序号	化合物	取代基	$\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$	$PEI(R)$	$\Delta_f H_{m \text{ exp.}}^\ominus$	$\Delta_f H_{m \text{ calc.}}^\ominus$
$j = 4$	51	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	Cl	-81.9	2.7905	-182.2	-177.8
	52	$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	I	14.4	2.7905	-72.1	-79.5
	53	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NO}_2$	NO_2	-74.3	2.4438	-143.9	-142.9
	54	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$	NO_2	-74.3	2.6403	-163.9 ^{b)}	-158.3
	55	$(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$	NO_2	-74.3	2.7905	-177.1	-170.0
	56	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	CN	74	2.4438	10.5	8.4
	57	$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	CN	74	2.7905	-2.3	-18.7
	58	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	NH_2	-22.5	2.4438	-91.9	-90.1
	59	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	NH_2	-22.5	2.6403	-104.6	-105.4
	60	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	NH_2	-22.5	2.4901	-98.62 ^{d)}	-93.7
	61	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	NH_2	-22.5	2.7905	-121	-117.2
	62	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.4438	-491.9	-508.1
	63	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.4901	-510	-511.7
	64	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	CHO	-166.2	2.4438	-228.4	-236.7
	65	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	OH	-201	2.4438	-274.9	-272.2
	66	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	OH	-201	2.6403	-292.8	-287.6
	67	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	OH	-201	2.4901	-283.8	-275.8
	68	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	OH	-201	2.7905	-312.5	-299.3
	69	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	SH	-22.9	2.4438	-88	-90.5
	70	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	SH	-22.9	2.6403	-96.9	-105.8
	71	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$	SH	-22.9	2.4901	-97.3	-94.1
	72	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	SH	-22.9	2.7905	-109.6	-117.6
$j = 5$	73	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	Br	-35.4	2.4770	-128.9	-126.7
	74	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	Cl	-81.9	2.4770	-174.9	-173.6
	75	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	Cl	-81.9	2.4971	-179.7	-174.8
	76	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$	Cl	-81.9	2.8901	-202.2	-199.7
	77	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHClCH}_3$	Cl	-81.9	2.7399	-185.1	-190.2
	78	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NO}_2$	NO_2	-74.3	2.4770	-164.4	-165.9
	79	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.4770	-511.9	-526.7
	80	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	OH	-201	2.4770	-294.6	-293.7
	81	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	OH	-201	2.6671	-311	-305.6
	82	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	OH	-201	2.7399	-314.9	-310.2
	83	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	OH	-201	2.5434	-301.4	-297.8
	84	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	OH	-201	2.4971	-300.7	-294.9
	85	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	OH	-201	2.8901	-329.3	-319.7
	86	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$	OH	-201	2.7399	-313.5	-310.2
	87	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$	SH	-22.9	2.4770	-110	-114.1
	88	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SH}$	SH	-22.9	2.5434	-114.9	-118.3
	89	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$	SH	-22.9	2.4971	-114.9	-115.4
	90	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$	SH	-22.9	2.8901	-127.1	-140.2
	91	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{SH})\text{CH}_3$	SH	-22.9	2.7399	-121.3	-130.7
	92	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{SH}$	SH	-22.9	2.5896	-129	-121.2
$j = 6$	93	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	Br	-35.4	2.4998	-148.3	-143.8
	94	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHClCH}_3$	Cl	-81.9	2.7269	-204.3	-200.3
	95	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CN}$	CN	74	2.4998	-31	-34.0
	96	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.4998	-536.2	-542.1
	97	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$	CHO	-166.2	2.4998	-263.8	-275.1
	98	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	OH	-201	2.4998	-315.9	-310.0
	99	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	OH	-201	2.7269	-333.5	-319.9
	100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SH}$	SH	-22.9	2.4998	-129.9	-131.3
	101	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$	SH	-22.9	2.9434	-148.3	-150.5
	102	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$	SH	-22.9	2.9897	-147.9	-152.5

续(表5)

j	序号	化合物	取代基	$\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$	$PEI(R)$	$\Delta_f H_{m \text{ exp.}}^\ominus$ *	$\Delta_f H_{m \text{ calc.}}^\ominus$
$j = 7$	103	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	Br	-35.4	2.5162	-167.8	-164.1
	104	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CN}$	CN	74	2.5162	-50.5	-55.7
	105	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.5162	-554.3	-557.4
	106	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.8265	-559.5	-561.4
	107	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$	CHO	-166.2	2.5162	-291.9	-293.7
	108	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$	CHO	-166.2	2.8265	-299.6	-297.7
	109	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	OH	-201	2.5162	-336.5	-328.2
	110	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SH}$	SH	-22.9	2.5162	-149.9	-151.7
$j = 8$	111	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$	Br	-35.4	2.5287	-189.3	-192.0
	112	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Cl}$	Cl	-81.9	2.5287	-238.9	-237.3
	113	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	COOH	-432.2	2.5287	-577.3	-578.4
	114	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	OH	-201	2.5287	-355.6	-353.3
	115	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$	OH	-201	2.6527	-365.3	-365.3

* 除标注 a, b, c, d 的 $\Delta_f H_{m \text{ exp.}}^\ominus$ 数据以外, 其余的 $\Delta_f H_{m \text{ exp.}}^\ominus$ 均来自文献[26]; a) 来自文献[27]中用 G3MP2 计算的结果; b) 来自文献[28]; c) 来自文献[29]; d) 来自文献[30]

于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$, 因烷基中含碳数 $j=3$, 所以可根据表 4 中相应的模型 $\Delta_f H_{m(3)}^\ominus = 151.6131 + 1.0096 \Delta_f H_{m(1)}^\ominus - 82.6132PEI(R)$ 估算其 $\Delta_f H_{m(3)}^\ominus = 119.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. 另一种情况, 如果单取代甲烷 CH_3X 的生成焓 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$ 未知, 但只要知道 $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ 这一同系列化合物中某一个化合物的生成焓, 即可先根据表 4 中的模型 $\Delta_f H_{m(j)}^\ominus = a + b \Delta_f H_{m(1)}^\ominus + cPEI(R)$ 推出 CH_3X 的生成焓 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$, 然后再按表 4 中相应的模型预测 $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ 同系列中其它化合物的 $\Delta_f H_{m(j)}^\ominus$. 由此可见, 按同秩物的方法研究有机物结构-性能关系, 可以解决同系物研究方法中难以解决的问题, 也就是说, 有机同秩物方法与有机同系物方法在有机物结构-性能相关研究中是不能替代而又互相补充的两种独立方法.

利用表 4 中所建立的模型, 我们还预测了模型化合物以外的另外 12 个单取代烷烃的气相标准摩尔生成焓, 见表 6. 由于在文献[26]中未查到这 12 个化合物的 $\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$ 的实验值, 因而它们未出现在表 5 中, 也没有用于表 4 中各模型的建立. 我们从文献[27, 29, 31~32]中查到了通过计算或实验手段获得的这 12 个化合物的生成焓, 以其作为参照 ($\Delta_f H_{m \text{ ref.}}^\ominus$), 与本文计算的 $\Delta_f H_{m \text{ calc.}}^\ominus$ 比较, 两者之间的偏差小于 10 kJ/mol .

由此说明, 表 4 中同秩物性能相关模型可为单取代烷烃气相标准摩尔生成焓的估算提供有力工具.

3.2 单取代烷烃同秩物电离能的变化规律

为进一步探讨从同秩物的角度研究性能变化规律的可行性, 本文还对单取代烷烃同秩物电离能 (IP) 的变化规律进行了试探. 由于 $j = 5 \sim 10$ 的同秩列中已知电离能的化合物个数均少于 5 个, 不宜建立两参数模型, 因此本文也只对 $j = 2 \sim 4$ 的单取代烷烃同秩列的 $IP^{[26]}$ 进行研究.

根据式(4)对 $j = 2 \sim 4$ 各同秩列化合物(序号 12~56)的电离能建立线性回归模型, 即 $IP_{(j)} = a + b IP_{(1)} + cPEI(R)$. 各模型的系数及性能参数均列于表 7, 可见单取代烷烃同秩物的电离能 $IP_{(1)}$ 确实能表征取代基 X_i 对电离能的特征贡献, 并且以 $IP_{(1)}$ 和 $PEI(R)$ 能较好地表达单取代烷烃同秩物电离能的变化规律. 电离能的计算值列于表 8. 序号为 57~70 共 14 个化合物的电离能计算值 IP_{calc} 分别用表 7 中相应的模型预测得到. 文献[26]提示表 8 中序号为 57~70 共 14 个化合物的电离能数据不够准确, 因此这些化合物未参与建模, 而是用基于序号 1~56 的化合物所建立的模型对其进行预测.

表 6 由表 4 中的模型预测部分单取代烷烃的气相标准摩尔生成焓

序号	化合物	取代基	$\Delta_f H_{m(1)}^\ominus$	$PEI(R)$	$\Delta_f H_{m \text{ ref.}}^\ominus$	$\Delta_f H_{m \text{ calc.}}^\ominus$
1	CH ₃ CH ₂ F	F	-236.2	2.2909	-270.8 ^{a)} -276.6 ^{b)}	-262.5
2	CH ₃ (CH ₂) ₃ F	F	-236.2	2.4438	-312.3 ^{a)}	-308.1
3	CH ₃ CH ₂ CHFCH ₃	F	-236.2	2.6403	-333.4 ^{a)}	-323.5
4	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ F	F	-236.2	2.4901	-319.3 ^{a)}	-311.7
5	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CN	CN	74	2.6403	2.4 ^{c)}	-7.0
6	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	CHO	-166.2	2.4901	-234.1 ^{a)}	-240.3
7	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	CHO	-166.2	2.4770	-248.1 ^{a)}	-258.6
8	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	CHO	-166.2	2.4998	-269.3 ^{a)} -264.0 ^{c)}	-275.1
9	CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂	NH ₂	-22.5	2.4998	-135.2 ^{a)} -133.8 ^{b)}	-130.9
10	CH ₃ (CH ₂) ₇ SH	SH	-22.9	2.5287	-176.5 ^{a)} -170.2 ^{b)}	-179.9
11	CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	CHO	-166.2	2.5162	-290.6 ^{a)} -291.6 ^{b)}	-293.8
12	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	CHO	-166.2	2.5287	-311.8 ^{a)} -312.3 ^{b)}	-319.4

a)来自文献[27]用 G3MP2 计算的结果; b)来自文献[31]; c)来自文献[29]

表 7 单取代烷烃同族物 X_j-(CH₂)_j-H 电离能(IP, eV)的定量估算模型

j	$IP_{(j)} = a + b IP_{(1)} + c PEI(R)$			R^2	s	F	R_{cv}^2	s_{cv}	n
	a	b	c						
2	0.8260	0.9007	0	0.9901	0.09	800.32	0.9846	0.12	10
3	1.3553	0.8727	-0.1854	0.9661	0.11	156.55	0.9466	0.14	14
4	2.6293	0.8100	-0.4765	0.9634	0.15	236.84	0.9504	0.17	21

表 8 单取代烷烃同族物的电离能和结构参数

j	序号	化合物	取代基	$IP_{(1)}$	$PEI(R)$	$IP_{\text{exp.}}^*$	$IP_{\text{calc.}}$
$j = 1$	1	CH ₃ Br	Br	10.541	2.0411	10.541	—
	2	CH ₃ Cl	Cl	11.22	2.0411	11.22	—
	3	CH ₃ F	F	12.47	2.0411	12.47	—
	4	CH ₃ I	I	9.538	2.0411	9.538	—
	5	CH ₃ NO ₂	NO ₂	11.08	2.0411	11.08	—
	6	CH ₃ CN	CN	12.2	2.0411	12.2	—
	7	CH ₃ NH ₂	NH ₂	8.8	2.0411	8.8	—
	8	CH ₃ COOH	COOH	10.65	2.0411	10.65	—
	9	CH ₃ CHO	CHO	10.229	2.0411	10.229	—
	10	CH ₃ OH	OH	10.85	2.0411	10.85	—
	11	CH ₃ SH	SH	9.44	2.0411	9.44	—
$j = 2$	12	CH ₃ CH ₂ Br	Br	10.541	2.2909	10.29	10.32
	13	CH ₃ CH ₂ Cl	Cl	11.22	2.2909	10.98	10.93
	14	CH ₃ CH ₂ I	I	9.538	2.2909	9.349	9.42
	15	CH ₃ CH ₂ NO ₂	NO ₂	11.08	2.2909	10.88	10.81
	16	CH ₃ CH ₂ CN	CN	12.2	2.2909	11.84	11.81
	17	CH ₃ CH ₂ NH ₂	NH ₂	8.8	2.2909	8.86	8.75
	18	CH ₃ CH ₂ COOH	COOH	10.65	2.2909	10.525	10.42
	19	CH ₃ CH ₂ CHO	CHO	10.229	2.2909	9.96	10.04
	20	CH ₃ CH ₂ OH	OH	10.85	2.2909	10.43	10.60
	21	CH ₃ CH ₂ SH	SH	9.44	2.2909	9.31	9.33

续(表8)

j	序号	化合物	取代基	$IP_{(1)}$	$PEI(R)$	$IP_{exp.}^*$	$IP_{calc.}$
$j = 3$	22	$CH_3CH_2CH_2Br$	Br	10.541	2.3905	10.18	10.11
	23	$CH_3CHBrCH_3$	Br	10.541	2.5407	10.1	10.08
	24	$CH_3CH_2CH_2Cl$	Cl	11.22	2.3905	10.81	10.70
	25	$CH_3CHClCH_3$	Cl	11.22	2.5407	10.79	10.68
	26	$CH_3CH_2CH_2I$	I	9.538	2.3905	9.25	9.24
	27	CH_3CHICH_3	I	9.538	2.5407	9.19	9.21
	28	$CH_3CH_2CH_2COOH$	COOH	10.65	2.3905	10.17	10.21
	29	$(CH_3)_2CHCOOH$	COOH	10.65	2.5407	10.33	10.18
	30	$CH_3CH_2CH_2CHO$	CHO	10.229	2.3905	9.84	9.84
	31	$CH_3CH(CHO)CH_3$	CHO	10.229	2.5407	9.71	9.81
	32	$CH_3CH_2CH_2OH$	OH	10.85	2.3905	10.18	10.38
	33	$CH_3CHOHCH_3$	OH	10.85	2.5407	10.17	10.35
	34	$CH_3CH_2CH_2SH$	SH	9.44	2.3905	9.2	9.15
	35	$CH_3CHSHCH_3$	SH	9.44	2.5407	9.145	9.12
$j = 4$	36	$CH_3CH_2CHBrCH_3$	Br	10.541	2.6403	10.01	9.91
	37	$BrCH_2CH(CH_3)_2$	Br	10.541	2.4901	10.09	9.98
	38	$(CH_3)_3CBr$	Br	10.541	2.7905	9.92	9.84
	39	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	Cl	11.22	2.4438	10.67	10.55
	40	$CH_3CH_2CHClCH_3$	Cl	11.22	2.6403	10.53	10.46
	41	$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	Cl	11.22	2.4901	10.73	10.53
	42	$(CH_3)_3CCl$	Cl	11.22	2.7905	10.61	10.39
	43	$CH_3CH_2CH_2CH_2I$	I	9.538	2.4438	9.23	9.19
	44	$CH_3CHICH_2CH_3$	I	9.538	2.6403	9.1	9.10
	45	$ICH_2CH(CH_3)_2$	I	9.538	2.4901	9.19	9.17
	46	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	NH_2	8.8	2.4438	8.7	8.59
	47	$CH_3CH_2CHNH_2CH_3$	NH_2	8.8	2.6403	8.46	8.50
	48	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	NH_2	8.8	2.4901	8.5	8.57
	49	$(CH_3)_3CNH_2$	NH_2	8.8	2.7905	8.46	8.43
	50	$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	CHO	10.229	2.4438	9.74	9.75
	51	$(CH_3)_3CCHO$	CHO	10.229	2.7905	9.51	9.58
	52	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	OH	10.85	2.4438	9.99	10.25
	53	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	OH	10.85	2.6403	9.88	10.16
	54	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	OH	10.85	2.4901	10.02	10.23
	55	$(CH_3)_3COH$	OH	10.85	2.7905	9.9	10.09
	56	$CH_3CH_2CH_2CH_2SH$	SH	9.44	2.4438	9.14	9.11
预 测	57	CH_3CH_2F	F	12.47	2.2909	11.78	12.06
	58	$CH_3CH_2CH_2F$	F	12.47	2.3905	11.3	11.79
	59	CH_3CHFCH_3	F	12.47	2.5407	11.08	11.77
	60	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	NO_2	11.08	2.3905	10.81	10.58
	61	$CH_3CHNO_2CH_3$	NO_2	11.08	2.5407	10.71	10.55
	62	$CH_3CH_2CH_2CN$	CN	12.2	2.3905	11.2	11.56
	63	$CH_3CHCNCH_3$	CN	12.2	2.5407	11.3	11.53
	64	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	NH_2	8.8	2.3905	8.78	8.59
	65	$CH_3CHNH_2CH_3$	NH_2	8.8	2.5407	8.72	8.56
	66	$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	Br	10.541	2.4438	10.12	10.00
	67	$(CH_3)_3CI$	I	9.538	2.7905	9.02	9.03
	68	$CH_3CH_2CHSHCH_3$	SH	9.44	2.6403	9.1	9.02
	69	$(CH_3)_2CHCH_2SH$	SH	9.44	2.4901	9.12	9.09
	70	$(CH_3)_3CSH$	SH	9.44	2.7905	9.03	8.95

* 均来自文献[26].

4 结论

本文提出了有机同秩物、有机同秩列、有机同秩异构体等概念体系,从理论上分析了有机同秩物分子结构特征与同系物分子结构特征的区别,探讨了有机同秩物分子结构对其性能的影响.以单取代烷烃同秩物为例,探讨了从同秩物的角度来研究气相标准摩尔生成焓和电离能变化规律的可行性.结果表明,从同秩列的角度关联不同类型化合物 $X_I-(CH_2)_j-H(X_I=F, Cl, Br, I, NO_2, CN, OH, NH_2, SH, COOH, CHO)$ 的生成焓和电离能,可得到良好

结果.对于含某些特殊取代基、性能实验值少的同系列化合物,按同系物的研究方法通常难于建模并进行性能估算,但可以从同秩物的角度进行估算.因而在探讨化合物的性能变化规律时,同秩物与同系物研究方法相互独立而又互相补充,两者结合起来可大大拓展和完善人们对有机化合物结构-性能关系的认识.同秩物、同秩列、同秩异构体的概念体系可丰富有机化学理论,增添新概念,同时为有机物结构-性能研究开辟新视野,有望在有机物性能估算中得到广泛应用.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21072053)和湖南省教育厅项目(09C386)资助,特此一并致谢.

参考文献

- 1 Wang C, Fu Y, Guo QX, Liu L. First-principles prediction of nucleophilicity parameters for π nucleophiles: Implications for mechanistic origin of Mayr's equation. *Chem Eur J*, 2010, 16: 2586–2598
- 2 Jiang XK. Establishment and successful application of the σ_{II}^+ scale of spin-delocalization substituent constants. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 283–289
- 3 Cheng JP, Lu Y, Zhu XQ, Mu LJ. Energetics of multistep versus one-step hydride transfer reactions of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) models with organic cations and p-quinones. *J Org Chem*, 1998, 63: 6108–6114
- 4 Zhu XQ, Zhang MT, Yu A, Wang CH, Cheng JP. Hydride, hydrogen atom, proton, and electron transfer driving forces of various five-membered heterocyclic organic hydrides and their reaction intermediates in acetonitrile. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2501–2516
- 5 Zhu XQ, Chen X, Mei LR. Determination of hydride affinities of various aldehydes and ketones in acetonitrile. *Org Lett*, 2011, 13: 2456–2459
- 6 Fu Y, Liu L, Li RQ, Liu R, Guo QX. First-principle predictions of absolute pK_a 's of organic acids in dimethyl sulfoxide solution. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 814–822
- 7 Liang Y, Liu S, Xia YZ, Li YH, Yu ZX. Mechanism, regioselectivity, and the kinetics of phosphine-catalyzed [3+2] cycloaddition reactions allenates and electron-deficient alkenes. *Chem Eur J*, 2008, 14: 4361–4373
- 8 Fox MA. Beyond the traditional confines: Physical organic chemistry in the 21st century. *Pure Appl Chem*, 1997, 69: 235–236
- 9 杜灿屏, 刘鲁生, 张恒. 21 世纪有机化学发展战略. 北京: 化学工业出版社, 2002, 222–224
- 10 Breslow R. How do imidazole groups catalyze the cleavage of RNA in enzyme models and in enzymes? Evidence from “negative catalysis”. *Acc Chem Res*, 1991, 24: 317–324
- 11 Kimura E. Model studies for molecular recognition of carbonic anhydrase and carboxypeptidase. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 171v179
- 12 Gust D, Moore TA, Moore AL. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 40–48
- 13 Zhang MX, Eaton PE, Gilardi R. Hepta- and octanitrocubanes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, 39: 401–404
- 14 Senior JK. Chemical homology. *J Org Chem*, 1938, 3: 1–10
- 15 蒋明谦. 分子结构与物理化学性能间的定量关系——分子轨道能级与相关性能的同系线性规律. 中国科学(A 辑), 1977, 20: 547–547
- 16 徐光宪, 黎乐民. 同系线性规律的量子化学基础. 中国科学(A 辑), 1980, 2: 136–151
- 17 曹晨忠, 袁晓燕, 康继军, 黄莺, 李志良. 有机同系物性质递变的基本规律. 化学物理学报, 1998, 11: 379–384
- 18 Chickos JS, Nichols G. Simple relationship for the estimation of melting temperatures of homologous series. *J Chem Eng Data*, 2001, 46: 562–573
- 19 Cholakov GS, Stateva RP, Brauner N, Shacham M. Estimation of properties of homologous series with targeted quantitative structure property relationships (TQSPRs). *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2510–2520
- 20 Zhou C, Walker AV. UV photooxidation of a homologous series of *n*-alkanethiolate monolayers on GaAs(001): A static SIMS investigation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 797–805

- 21 Cao CZ, Liu SS, Li ZL. On molecular polarizability: 2. Relationship to the boiling point of alkanes and alcohols. *J Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39: 1105–1111
- 22 Cao CZ, Li ZL. Molecular polarizability I: Relationship to water solubility of alkanes and alcohols. *J Chem Inf Comput Sci*, 1998, 38: 1–7
- 23 Cao CZ, Yuan H, Liu SL, Zeng RJ. On molecular polarizability: 3. Relationship to the ionization potential of haloalkanes, amines, alcohols, and ethers. *J Chem Inf Comput Sci*, 2000, 40: 1010–1014
- 24 Cao CZ, Lin YB. Correlation between the glass transition temperatures and repeating unit structure for high molecular weight polymers. *J Chem Inf Comput Sci*, 2003, 43: 643–650
- 25 Weast, RC. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 70th ed. CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL, 1989-1990. E-72–73
- 26 Haynes WM. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 91st ed. CRC Press, Inc.: Boca Raton. 2010-2011. 5-1–5-42
- 27 Bond D. Computational methods in organic thermochemistry. 2. Enthalpies and free energies of formation for functional derivatives of organic hydrocarbons. *J Org Chem*, 2007, 72: 7313–7328
- 28 Cao CZ. Topological electronegativity index and its application 2. Enthalpies of formation for monosubstituted alkanes RX. *QSAR Comb Sci*, 2008, 27: 555–562
- 29 Afeefy HY, Liebman JF, Stein SE. Neutral thermochemical data. In: *NIST Chemistry WebBook*, Linstrom PJ, Mallard WG, Eds. NIST Standard Reference Database No. 69; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, October, 2011 (<http://webbook.nist.gov>, 2012-02-08)
- 30 Good WD, Moore RT. Enthalpies of formation of ethylenediamine, 1,2-propanediamine, 1,2-butanediamine, 2-methyl-1,2-propanediamine, and isobutylamine C–N and N–F thermochemical bond energies. *J Chem Eng Data*, 1970, 15: 150–154
- 31 Domalski, ES, Hearing ED. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-halogen compounds at 298.15 K. *J Phys Chem Ref Data* 1993, 22: 805–1159

Concept of organic homo-rank compounds and change regularity of enthalpy of formation and ionization potential of homo-rank compounds of mono-substituted alkanes

YUAN Hua, CAO ChenZhong*, WU YaXin

Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education; Key Laboratory of QSAR/QSPR of Hunan Provincial University; School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

*Corresponding author (email: czcao@hnust.edu.cn)

Abstract: Novel concept system including organic homo-rank series, organic homo-rank compounds and organic homo-rank isomers were proposed. Taking homo-rank compounds of mono-substituted alkanes $X_i-(CH_2)_j-H$ ($X_i = F, Cl, Br, I, NO_2, CN, NC, OH, NH_2, SH, COOH, CHO$) as example, their structure-property relationships against gas-phase standard molar enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^\ominus$) and ionization potential (IP) were investigated. Regression models for enthalpy of formation of seven sets of homo-rank compounds with $j = 2-8$ and ionization potential of three sets of homo-rank compounds with $j = 2-4$ were built as $\Delta_f H_{m(j)}^\ominus = a + b \Delta_f H_{m(1)}^\ominus + cPEI(R)$ and $IP_{(j)} = a + bIP_{(1)} + bPEI(R)$, respectively. This study indicates that a new structure-property relationship approach can be developed from the perspective of organic homo-rank compounds, which is an independent and complementary approach with that based on organic homolog compounds. The concept system proposed in this paper not only adds new theory and concept to organic chemistry, but also opens up new perspectives for the study on structure-property change regularity of organic compounds.

Keywords: organic homo-rank compounds, organic homo-rank series, mono-substituted alkane, enthalpy of formation, ionization potential, structure-property relationship